

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/022235 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/48, (74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnas-  
A61P 17/00 trasse 48, 202045 Hamburg (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10006 (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
6. September 2002 (06.09.2002) (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 44 235.1 8. September 2001 (08.09.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48,  
202045 Hamburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLECKMANN,  
Andreas [DE/DE]; Richard-Dehmel-Str. 33, 22926  
Ahrensburg (DE). FÜLLER, Silke [DE/DE]; Möhlenort  
14, 22523 Hamburg (DE). KRÖPKE, Rainer [DE/DE];  
Acherndiek 23, 22869 Schenefeld (DE). NIELSEN, Jens  
[DE/DE]; Adlerhorstr 20D, 24558 Henstedt-Ulzburg (DE).
- Erklärungen gemäß Regel 4.17:**  
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die fol-  
genden Bestimmungsstaaten JP, europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR)  
— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US
- Veröffentlicht:**  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WATER-IN-SILICONE EMULSIONS

WO 03/022235 A2 (54) Bezeichnung: WS/-EMULSIONEN

(57) **Abstract:** The invention relates to cosmetic or dermatological emulsions of the water-in-silicone type comprising: (I) up to 85 wt. % of a water phase; (ii) 10 to 80 wt. % of silicone oil; (iii) 0.1 to 25 wt. % of one or more W/S emulsifiers selected from the group consisting of cetyl dimethicone copolyol, lauryl dimethicone copolyol, PEG/PPG-18/18 dimethicone, trimethylsilylamodimethicone; (iv) 0.01 to 5 wt. % of one or more ammonium acryloyldimethyltaurate/vinylpyrrolidone copolymers, each with regard to the total weight of the preparations.

(57) **Zusammenfassung:** Kosmetische oder dermatologische Emulsionen vom Typ Wasser-in-Silikon, umfassend (i) bis zu 85 Gew.-% einer Wasserphase, (ii) 10 bis 80 Gew.-% an Silikonöl, (iii) 0,1 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer W/S-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe Cetyldimethiconcopolyol, Lauryldimethiconcopolyol, PEG/PPG-18/18 Dimethicon, Trimethylsilylamodimethicone (iv) 0,01 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

**Beiersdorf Aktiengesellschaft  
Hamburg**

**W/S-Emulsionen**

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen auf der Basis von Wasser-in-Silikon Emulsionen.

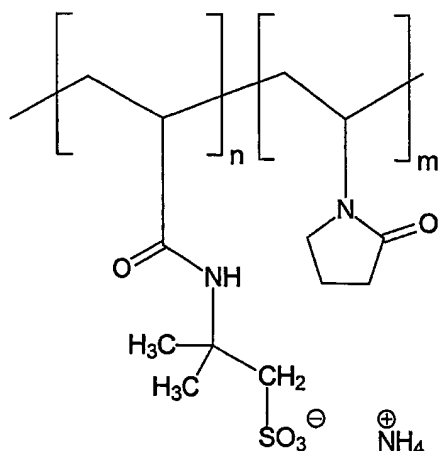
Unter Emulsionen versteht man im allgemeinen heterogene Systeme, die aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. In einer Emulsion ist eine der beiden Flüssigkeiten in Form feinsten Tröpfchen in der anderen Flüssigkeit dispergiert.

Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird. Werden als spezielle Lipide statt Ölen überwiegend Silikonöle eingesetzt, so spricht man von W/S-Emulsionen.

W/S-Emulsionen sind als kosmetische und/oder dermatologische Zubereitung an sich bekannt. Sie bieten gegenüber üblichen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen den Vorteil, eine angenehme und reichhaltige Sensorik aufzuweisen ohne ein klebriges Hautgefühl zu hinterlassen. Dabei werden meist größere Mengen an stabilisierenden Wachsen oder anderen Stabilisatoren eingesetzt. Die meisten Stabilisatoren hinterlassen allerdings auf der Haut einen klebrigen Rückstand und führen bei der Anwendung des Produktes zu einer schlechten Verteilbarkeit. Ein weiteres Problem besteht in der Neigung derartiger Produkte zum Ausölen, also der Abscheidung von Öl aus der Emulsion. Insbesondere makromolekulare Stabilisatoren führen meist zu einer verringerten Stabilität der Emulsion.

**BESTÄTIGUNGSKOPIE**

Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere (INCI: Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP Copolymer) sind teilneutralisierte polymere Sulfonsäuren, die als Verdicker für O/W-Emulsionen und als Gelbildner für wässrige Systeme eingesetzt werden. Man erhält sie durch Copolymerisation von Acrylamidomethylpropansulfonsäure und Vinylpyrrolidon in Gegenwart von Ammoniak und einem Vernetzer. Sie sind gekennzeichnet durch die Summenformel  $[C_7H_{16}N_2SO_4]_n [C_6H_9NO]_m$ , einer statistischen Struktur wie folgt entsprechend



Erhältlich ist das genannte und in den Chemical Abstracts unter den Registraturnummern 58374-69-9, 13162-05-5 und 88-12-0 abgelegte Polymer beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Aristoflex® AVC der Gesellschaft Clariant GmbH.

Unsere eigene deutsche Patentanmeldung vom 23.12.2000 „O/W-Emulsionen mit einem Gehalt an einem oder mehreren Ammoniumacryloyldimethyltaurat/Vinylpyrrolidoncopolymeren“, die das Aktenzeichen 10065046.5 aufweist, lehrt beispielsweise den Einsatz von Aristofex AVC in O/W-Emulsionen. In Beispiel 7 wird dabei eine Formulierung mit 10 Gew.% Dimethicon und 25 Gew.% Cyclomethicon offenbart, bei der es sich abweichend von der hier beanspruchten Erfindung um eine O/W- bzw. S/W-Emulsion handelt.

Aufgabe dieser Erfindung war es, den Mängeln des Standes der Technik abzuhelpen und stabile W/S-Emulsionen bereitzustellen, die als kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen eingesetzt werden können und weder zum Ausölen neigen, noch ein klebriges Hautgefühl aufweisen.

Es hat sich für den Fachmann nicht vorhersehbar herausgestellt, daß kosmetische oder dermatologische Emulsionen vom Typ Wasser-in-Silikon, umfassend

- (i) bis zu 85 Gew.-% einer Wasserphase,
- (ii) 10 bis 80 Gew.-% an Silikonöl,
- (iii) 0,1 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer W/S-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe Cetyldimethiconecopolyol, Lauryldimethiconecopolyol, PEG/PPG-18/18 Dimethicon, Trimethylsilylamodimethicone
- (iv) 0,01 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen,

den Mängeln des Standes der Technik abhelfen.

Dabei ist es bevorzugt, wenn der Gehalt der erfindungsgemäßen Emulsionen an Silikonöl aus dem Bereich von 15 Gew.-% bis zu 80 Gew.-% gewählt wird, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn der Gehalt an Silikonöl mehr als 35 Gew.%, besonders bevorzugt mehr als 45 Gew.% beträgt. Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die Lipidphase der erfindungsgemäßen Emulsion überwiegend von Silikonölen gebildet wird. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Emulsionen eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen und/oder ein oder mehrere Hautbefeuchtungsmittel und/oder einen oder mehrere Farbstoffe und/oder farbgebende Pigmente enthalten. Vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen Emulsionen zur Pflege der Haut verwendet.

Es war für den Fachmann nicht vorauszusehen gewesen, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen

- besser als feuchtigkeitsspendende Zubereitungen wirken,
- einfacher zu formulieren sein,
- besser die Hautglättung fördern,
- sich durch besser Pflegewirkung auszeichnen,
- besser als Vehikel für kosmetische und medizinisch-dermatologische Wirkstoffe dienen
- bessere sensorische Eigenschaften, wie beispielsweise bessere Verteilbarkeit auf der Haut, geringere vom Anwender empfundene Klebrigkeit oder erhöhtes Einzugsvermögen in die Haut, aufweisen würden

- höhere Stabilität gegenüber Zerfall in Lipid- und Wasserphasen aufweisen und
  - sich durch bessere Bioverträglichkeit auszeichnen würden
- als die Zubereitungen des Standes der Technik.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen daher eine Bereicherung des Standes der Technik dar.

Bevorzugtes Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymer im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das in den Chemical Abstracts unter den Registraturnummern 58374-69-9, 13162-05-5 und 88-12-0 abgelegte und unter der Handelsbezeichnung Aristoflex® AVC bei der Gesellschaft Clariant GmbH erhältliche.

Vorteilhaft können auch Hautbefeuchtungsmittel in erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen enthalten sein.

Als Hautbefeuchtungsmittel lassen sich vorteilhaft Glycerin, Chitosan, Fucogel, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Butylenglycol, Mannitol, Milchsäure, Natriumpyrrolidonecarbonsäure, Hyaluronsäure, Salze der angegebenen Säuren sowie Glycin, Harnstoff und Salze von Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe verwenden.

Besonders geeignet sind Glycerin, Milchsäure, Butylenglycol, Harnstoff, Hyaluronsäure.

Der Gehalt an Hautbefeuchtungsmitteln beträgt vorteilhaft 0,5 Gew.-% bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 0,7 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zusätzlich mindestens eine UV-A-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen ent-

halten. So werden z.B. in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien und, gewünschtenfalls, Konservierungsstoffe, einen wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb dar.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

Enthalten die erfindungsgemäßen Emulsionen UVB-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UVB-Filter sind z.B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester,
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester,
- Derivate des 1,3,5-Triazins, vorzugsweise 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Es kann auch von Vorteil sein, erfindungsgemäße Lipodispersionen mit UVA-Filtern zu formulieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können auch Co-Emulgatoren aus der Gruppe der Isostearate und Polyhydroxystearate enthalten.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können auch Stabilisatoren aus der Gruppe der Dimethicone enthalten, deren Schmelzpunkt größer als 35°C ist (z.B. Stearyldimethicon und Behenyldimethicon), enthalten.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen können Farbstoffe und/oder Farbpigmente enthalten. Die Farbstoffe und -pigmente können aus der entsprechenden Positivliste der Kosmetikverordnung bzw. der EG-Liste kosmetischer Färbemittel ausgewählt werden. In den meisten Fällen sind sie mit den für Lebensmittel zugelassenen Farbstoffen identisch. Vorteilhafte Farbpigmente sind beispielsweise Titandioxid, Glimmer, Eisenoxide (z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ) und/oder Zinnoxid. Vorteilhafte Farbstoffe sind beispielsweise Carmin, Berliner Blau, Chromoxidgrün, Ultramarinblau und/oder Manganviolett. Es ist insbesondere vorteilhaft, die Farbstoffe und/oder Farbpigmente aus der folgenden Liste zu wählen. Die Colour Index Nummern (CIN) sind dem *Rowe Colour Index*, 3. Auflage, *Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971* entnommen.

| Chemische oder sonstige Bezeichnung  | CIN   | Farbe  |
|--|-------|--------|
| Pigment Green  | 10006 | grün   |
| Acid Green 1   | 10020 | grün   |
| 2,4-Dinitrohydroxynaphthalin-7-sulfosäure  | 10316 | gelb   |
| Pigment Yellow 1   | 11680 | gelb   |
| Pigment Yellow 3   | 11710 | gelb   |
| Pigment Orange 1   | 11725 | orange |
| 2,4-Dihydroxyazobenzol   | 11920 | orange |
| Solvent Red 3  | 12010 | rot    |
| 1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin   | 12085 | rot    |
| Pigment Red 3  | 12120 | rot    |
| Ceresrot; Sudanrot; Fettrot G  | 12150 | rot    |
| Pigment Red 112  | 12370 | rot    |
| Pigment Red 7  | 12420 | rot    |
| Pigment Brown 1  | 12480 | braun  |
| 4-(2'-Methoxy-5'-sulfosäurediethylamid-1'-phenylazo)-3-hydroxy-5"-chloro-2",4"-dimethoxy-2-naphthoesäureanilid | 12490 | rot    |
| Disperse Yellow 16   | 12700 | gelb   |
| 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-4-amino-benzol-5-sulfosäure  | 13015 | gelb   |
| 2,4-Dihydroxy-azobenzol-4'-sulfosäure  | 14270 | orange |
| 2-(2,4-Dimethylphenylazo-5-sulfosäure)-1-hydroxynaphthalin-4-sulfosäure  | 14700 | rot    |
| 2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure  | 14720 | rot    |
| 2-(6-Sulfo-2,4-xylylazo)-1-naphthol-5-sulfosäure   | 14815 | rot    |
| 1-(4'-Sulfophenylazo)-2-hydroxynaphthalin  | 15510 | orange |
| 1-(2-Sulfosäure-4-chlor-5-carbonsäure-1-phenylazo)-2-hydroxy-naphthalin  | 15525 | rot    |
| 1-(3-Methyl-phenylazo-4-sulfosäure)-2-hydroxynaphthalin  | 15580 | rot    |
| 1-(4',(8')-Sulfosäurenaphthylazo)-2-hydroxynaphthalin  | 15620 | rot    |
| 2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure   | 15630 | rot    |
| 3-Hydroxy-4-phenylazo-2-naphthylcarbonsäure  | 15800 | rot    |
| 1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure   | 15850 | rot    |



| <b>Chemische oder sonstige Bezeichnung</b>   | <b>CIN</b> | <b>Farbe</b> |
|--|------------|--------------|
| 1-(2-Sulfo-4-methyl-5-chlor-1-phenylazo)-2-hydroxy-naphthalin-3-carbonsäure                                | 15865      | rot          |
| 1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure  | 15880      | rot          |
| 1-(3-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure  | 15980      | orange       |
| 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure  | 15985      | gelb         |
| Allura Red   | 16035      | rot          |
| 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure  | 16185      | rot          |
| Acid Orange 10   | 16230      | orange       |
| 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure  | 16255      | rot          |
| 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6,8-trisulfosäure   | 16290      | rot          |
| 8-Amino-2-phenylazo-1-naphthol-3,6-disulfosäure  | 17200      | rot          |
| Acid Red 1   | 18050      | rot          |
| Acid Red 155   | 18130      | rot          |
| Acid Yellow 121  | 18690      | gelb         |
| Acid Red 180   | 18736      | rot          |
| Acid Yellow 11   | 18820      | gelb         |
| Acid Yellow 17   | 18965      | gelb         |
| 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure                                | 19140      | gelb         |
| Pigment Yellow 16  | 20040      | gelb         |
| 2,6-(4'-Sulfo-2'', 4''-dimethyl)-bis-phenylazo)1,3-dihydroxybenzol   | 20170      | orange       |
| Acid Black 1   | 20470      | schwarz      |
| Pigment Yellow 13  | 21100      | gelb         |
| Pigment Yellow 83  | 21108      | gelb         |
| Solvent Yellow   | 21230      | gelb         |
| Acid Red 163   | 24790      | rot          |
| Acid Red 73  | 27290      | rot          |
| 2-[4'-(4''-Sulfo-1''-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-7-aminonaphthalin-3,6-disulfosäure      | 27755      | schwarz      |
| 4'-[(4''-Sulfo-1''-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-8-acetyl-aminonaphthalin-3,5-disulfosäure | 28440      | schwarz      |
| Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60   | 40215      | orange       |
| Food Yellow  | 40800      | orange       |

| Chemische oder sonstige Bezeichnung  | CIN   | Farbe   |
|--|-------|---------|
| trans- $\beta$ -Apo-8'-Carotinaldehyd (C <sub>30</sub> )   | 40820 | orange  |
| trans-Apo-8'-Carotinsäure (C <sub>30</sub> )-ethylester  | 40825 | orange  |
| Canthaxanthin  | 40850 | orange  |
| Acid Blue 1  | 42045 | blau    |
| 2,4-Disulfo-5-hydroxy-4'-4''-bis-(diethylamino)triphenyl-carbinol  | 42051 | blau    |
| 4-[(4-N-Ethyl-p-sulfobenzylamino)-phenyl-(4-hydroxy-2-sulfophenyl)-(methylen)-1-(N-ethyl-N-p-sulfobenzyl)-2,5-cyclohexadienimin] | 42053 | grün    |
| Acid Blue 7  | 42080 | blau    |
| (N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)-methylen-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl) $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienimin       | 42090 | blau    |
| Acid Green 9   | 42100 | grün    |
| Diethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl-fuchsonimmonium  | 42170 | grün    |
| Basic Violet 14  | 42510 | violett |
| Basic Violet 2   | 42520 | violett |
| 2'-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4''-(N-diethyl)-amino-2-methyl-N-ethyl-N-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium              | 42735 | blau    |
| 4'-(N-Dimethyl)-amino-4''-(N-phenyl)-aminonaphtho-N-dimethyl-fuchsonimmonium   | 44045 | blau    |
| 2-Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylaminonaphthofuchsonimmonium   | 44090 | grün    |
| Acid Red 52  | 45100 | rot     |
| 3-(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)-9-(2''-carboxyphenyl)-xantheniumsalz                                  | 45190 | violett |
| Acid Red 50  | 45220 | rot     |
| Phenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure  | 45350 | gelb    |
| 4,5-Dibromfluorescein  | 45370 | orange  |
| 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein   | 45380 | rot     |
| Solvent Dye  | 45396 | orange  |
| Acid Red 98  | 45405 | rot     |
| 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein  | 45410 | rot     |
| 4,5-Diodfluorescein  | 45425 | rot     |
| 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein  | 45430 | rot     |

| <b>Chemische oder sonstige Bezeichnung</b>      | <b>CIN</b> | <b>Farbe</b> |
|---|------------|--------------|
| Chinophthalon                                   | 47000      | gelb         |
| Chinophthalon-disulfosäure                      | 47005      | gelb         |
| Acid Violet 50                                  | 50325      | violett      |
| Acid Black 2                                    | 50420      | schwarz      |
| Pigment Violet 23                               | 51319      | violett      |
| 1,2-Dioxyanthrachinon, Calcium-Aluminiumkomplex | 58000      | rot          |
| 3-Oxypyren-5,8,10-sulfosäure                    | 59040      | grün         |
| 1-Hydroxy-4-N-phenyl-aminoanthrachinon          | 60724      | violett      |
| 1-Hydroxy-4-(4'-methylphenylamino)-anthrachinon | 60725      | violett      |
| Acid Violet 23                                  | 60730      | violett      |
| 1,4-Di(4'-methyl-phenylamino)-anthrachinon      | 61565      | grün         |
| 1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-anthrachinon      | 61570      | grün         |
| Acid Blue 80                                    | 61585      | blau         |
| Acid Blue 62                                    | 62045      | blau         |
| N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin         | 69800      | blau         |
| Vat Blue 6; Pigment Blue 64                     | 69825      | blau         |
| Vat Orange 7                                    | 71105      | orange       |
| Indigo  | 73000      | blau         |
| Indigo-disulfosäure                             | 73015      | blau         |
| 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo            | 73360      | rot          |
| 5,5'-Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo            | 73385      | violett      |
| Quinacridone Violet 19                          | 73900      | violett      |
| Pigment Red 122                                 | 73915      | rot          |
| Pigment Blue 16                                 | 74100      | blau         |
| Phthalocyanine                                  | 74160      | blau         |
| Direct Blue 86                                  | 74180      | blau         |
| Chlorierte Phthalocyanine                       | 74260      | grün         |
| Natural Yellow 6,19; Natural Red 1              | 75100      | gelb         |
| Bixin, Nor-Bixin                                | 75120      | orange       |
| Lycopin   | 75125      | gelb         |
| trans-alpha-, beta- bzw. gamma-Carotin          | 75130      | orange       |
| Keto- und/oder Hydroxyderivate des Carotins     | 75135      | gelb         |
| Guanin oder Perlglanzmittel                     | 75170      | weiß         |

| Chemische oder sonstige Bezeichnung   | CIN     | Farbe   |
|---|---------|---------|
| 1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)1,6-heptadien-3,5-dion                   | 75300   | gelb    |
| Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure                                    | 75470   | rot     |
| Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle und Chlorophylline | 75810   | grün    |
| Aluminium   | 77000   | weiß    |
| Tonerdehydrat   | 77002   | weiß    |
| Wasserhaltige Aluminiumsilikate   | 77004   | weiß    |
| Ultramarin  | 77007   | blau    |
| Pigment Red 101 und 102   | 77015   | rot     |
| Bariumsulfat  | 77120   | weiß    |
| Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer                             | 77163   | weiß    |
| Calciumcarbonat   | 77220   | weiß    |
| Calciumsulfat   | 77231   | weiß    |
| Kohlenstoff   | 77266   | schwarz |
| Pigment Black 9   | 77267   | schwarz |
| Carbo medicinalis vegetabilis   | 77268:1 | schwarz |
| Chromoxid   | 77288   | grün    |
| Chromoxid, wasserhaltig   | 77289   | grün    |
| Pigment Blue 28, Pigment Green 14   | 77346   | grün    |
| Pigment Metal 2   | 77400   | braun   |
| Gold  | 77480   | braun   |
| Eisenoxide und -hydroxide   | 77489   | orange  |
| Eisenoxid   | 77491   | rot     |
| Eisenoxidhydrat   | 77492   | gelb    |
| Eisenoxid   | 77499   | schwarz |
| Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat                    | 77510   | blau    |
| Pigment White 18  | 77713   | weiß    |
| Mangananimoniumdiphosphat   | 77742   | violett |
| Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7 H_2O$                                 | 77745   | rot     |
| Silber  | 77820   | weiß    |
| Titandioxid und seine Gemische mit Glimmer                                  | 77891   | weiß    |
| Zinkoxid  | 77947   | weiß    |
| 6,7-Dimethyl-9-(1'-D-ribityl)-isoalloxazin, Lactoflavin                     |         | gelb    |

| Chemische oder sonstige Bezeichnung              | CIN | Farbe  |
|--|-----|--------|
| Zuckerkulör                                      |     | braun  |
| Capsanthin, Capsorubin                           |     | orange |
| Betanin  |     | rot    |
| Benzopyryliumsalze, Anthocyane                   |     | rot    |
| Aluminium-, Zink-, Magnesium- und Calciumstearat |     | weiß   |
| Bromthymolblau                                   |     | blau   |
| Bromkresolgrün                                   |     | grün   |
| Acid Red 195                                     |     | rot    |

Es kann ferner günstig sein, als Farbstoff eine oder mehrer Substanzen aus der folgenden Gruppe zu wählen: 2,4-Dihydroxyazobenzol, 1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin, Ceresrot, 2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure, Calciumsalz der 2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure, Calcium- und Bariumsalze der 1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure, Calciumsalz der 1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure, 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure, Aluminiumsalz der 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 4,5-Dibromfluorescein, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein, 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein und sein Aluminiumsalz, Aluminiumsalz von 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein, Aluminiumsalz der Chinophthalon-disulfosäure, Aluminiumsalz der Indigo-disulfosäure, rotes und schwarzes Eisenoxid (CIN: 77 491 (rot) und 77 499 (schwarz)), Eisenoxidhydrat (CIN: 77 492), Manganammoniumdiphosphat und Titandioxid.

Ferner vorteilhaft sind öllösliche Naturfarbstoffe, wie z. B. Paprikaextrakte,  $\beta$ -Carotin oder Cochenille.

Besonders vorteilhafte Zubereitungen werden ferner erhalten, wenn als Zusatz- oder Wirkstoffe Antioxidantien eingesetzt werden. Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ zu verwendende Antioxidantien können alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Es ist auch von Vorteil, den erfindungsgemäßen Zubereitungen Antioxidantien zuzusetzen. Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung können öllösliche Antioxidantien eingesetzt werden.

Eine erstaunliche Eigenschaft der vorliegenden Erfindung ist, daß erfindungsgemäße Zubereitungen sehr gute Vehikel für kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe in die Haut sind, wobei bevorzugte Wirkstoffe Antioxidantien sind, welche die Haut vor oxidativer Beanspruchung schützen können. Bevorzugte Antioxidantien sind dabei Vitamin E und dessen Derivate sowie Vitamin A und dessen Derivate.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

#### Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber nicht einschränken. Die Zahlenangaben beziehen sich auf Gew.-%, sofern nichts Anderes angegeben ist.

Bei „Cyclomethicon + PEG/PPG-18/18 Dimethicon“ handelt es sich um ein Gemisch der beiden angegebenen Komponenten im Gewichtsverhältnis 90 zu 10 (Dow Corning DC 3225 C)





### W/S-Emulsionen als Bodylotionen

[illegible]

## W/S-Emulsionen als Body Cremes

[illegible]

## W/S-Emulsionen als Hautpflegeprodukte

|  | 24     | 25     | 26     | 27     | 28     |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cetyldimethiconocopolyol                       | 1,0    | ---    | --     | 3,0    | 5,0    |
| Cylomethicon + PEG/PPG-18/18 Dimethicon        | 10,0   | 12,5   | 25     | --     | --     |
| Triglycerylisostearat                          | ---    | 3,5    | ---    | ---    | 1,5    |
| Cyclomethicon                                  | 12,5   | 15     | 28,0   | 25,0   | 17,5   |
| Dimethicon                                     | 5,0    | 13,0   | 5,0    | 12,0   | 15,0   |
| hydriertes Polyisobuten                        | 0,5    | 0,75   | 1,0    | 2,0    | 0,25   |
| Dicaprylylcarbonat                             | 0,5    | 1,0    | 0,75   | 3,0    | 0,25   |
| Panthenol                                      | 0,5    | 1,0    | 0,75   | 0,25   | 0,1    |
| Natriumchlorid                                 | 2,0    | 0,6    | 2,5    | 0,7    | 1,0    |
| Glycerin                                       | 3,0    | 5,0    | ---    | 15,0   | 1,5    |
| Sorbitol                                       | 15     | 3,0    | 20     | 3      | 7,5    |
| Parfum   | q,s,   | q,s,   | q,s,   | q,s,   | q,s,   |
| Methylparaben                                  | 0,4    | 0,1    | 0,05   | 0,3    | 0,4    |
| Ammoniumacryloyldimethyltaurat/VP<br>Copolymer | 1,0    | 0,1    | 1,5    | 2,5    | 0,1    |
| Propylparaben                                  | 0,3    | 0,4    | 0,25   | 0,15   | ---    |
| Stearyldimethicon                              | 0,5    | ---    | 0,7    | ---    | ---    |
| Iodopropynylbutylcarbamat                      | ---    | ---    | 0,05   | ---    | 0,1    |
| modifizierte Stärke                            | ---    | 2,5    | ---    | 0,15   | --     |
| Wasser   | ad 100 | ad 100 | ad 100 | ad 100 | ad 100 |

**Patentansprüche**

1. Kosmetische oder dermatologische Emulsionen vom Typ Wasser-in-Silikon, umfassend
  - (i) bis zu 85 Gew.-% einer Wasserphase,
  - (ii) 10 bis 80 Gew.-% an Silikonöl,
  - (iii) 0,1 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer W/S-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe Cetyldimethiconecopolyol, Lauryldimethiconecopolyol, PEG/PPG-18/18 Dimethicon, Trimethylsilylamodimethicone
  - (iv) 0,01 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
2. Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an Silikonöl aus dem Bereich von 15 Gew.-% bis zu 80 Gew.-% gewählt wird.
3. Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an Silikonöl mehr als 35 Gew.%, besonders bevorzugt mehr als 45 Gew.% beträgt.
4. Emulsionen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ihre Lipidphase überwiegend von Silikonölen gebildet wird.
5. Emulsionen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen enthalten.
6. Emulsionen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Hautbefeuchtungsmittel enthalten.
7. Emulsionen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen oder mehrere Farbstoffe und/oder farbgebende Pigmente enthalten.
8. Verwendung von Emulsionen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche zur Pflege der Haut.